

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 731 696

②1 N° d'enregistrement national :

95 03058

⑤1 Int Cl⁶ : C 03 C 3/087

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 16.03.95.

③0 Priorité :

⑦1 Demandeur(s) : SAINT GOBAIN VITRAGE SOCIETE
ANONYME — FR.

⑦2 Inventeur(s) : COMBES JEAN MARIE et LISMONDE
MICHEL.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 20.09.96 Bulletin 96/38.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : SAINT GOBAIN RECHERCHE.

⑤4 FEUILLES DE VERRE DESTINEES A LA FABRICATION DE VITRAGES.

⑤7 L'invention concerne des feuilles de verre formées
d'un verre comprenant en pourcentages pondéraux, de
0,85 à 2% de fer total exprimé sous la forme Fe_2O_3 , la te-
neur pondérale en FeO étant comprise entre 0,21 et 0,40%
lesdites feuilles présentant sous une épaisseur comprise
entre 2 et 3 mm un facteur (T_u) au moins égal à 70%, un
facteur (T_e) inférieure à 50% et un facteur (T_w) inférieur à
25%.

Les feuilles selon l'invention sont plus particulièrement
destinées à la réalisation de vitrages latéraux pour véhicu-
les automobiles.

FR 2 731 696 - A1



FEUILLES DE VERRE DESTINEES A LA FABRICATION DE VITRAGES

5

La présente invention concerne des feuilles de verre aptes à la réalisation de vitrages susceptibles d'être montés sur des véhicules automobiles et industriels et plus précisément à servir de vitrages latéraux.

10

Les vitrages utilisés dans ce dernier type d'application doivent satisfaire des exigences légales relatives à leur transmission lumineuse. Ainsi, les vitrages destinés à la réalisation des latéraux doivent présenter un facteur de transmission lumineuse globale sous illuminant A (TL_A) au moins égal à 70 %.

La surface vitrée des véhicules automobiles étant actuellement très importante, les exigences de la clientèle en matière de confort devenant de plus en plus grandes, les constructeurs de ces véhicules recherchent tous les moyens qui permettent d'atténuer la sensation de chaleur éprouvée par les passagers soumis au rayonnement solaire. Mais, parallèlement, les constructeurs de véhicules automobiles cherchent à alléger le plus possible tout l'équipement en verre.

15

Pour maintenir une transmission lumineuse élevée dans la partie visible du spectre tout en absorbant le plus possible le reste de l'énergie solaire, il est connu d'introduire du fer dans la composition du verre utilisé pour la fabrication des feuilles. Le fer est présent dans le verre à la fois sous la forme d'oxyde ferrique (Fe_2O_3) et d'oxyde ferreux (FeO). La présence de Fe_2O_3 permet d'absorber les radiations U.V. et celles qui possèdent de courtes longueurs d'ondes dans la partie visible du spectre ; à l'opposé, la présence de FeO permet d'absorber les radiations du proche I.R. et celles correspondant aux grandes longueurs d'ondes du domaine visible. Si l'augmentation de la teneur en fer, sous ses deux formes oxydées, accentue l'absorption des

30

radiations aux deux extrémités du spectre visible, cet effet est obtenu au détriment de la transmission lumineuse.

A ce jour, différentes solutions ont été proposées pour utiliser au mieux l'aptitude des oxydes de fer à absorber les radiations en conservant néanmoins la plus grande transmission lumineuse possible.

Ainsi, le brevet EP-B-297 404 décrit et revendique des verres silico-sodo-calciques dont la teneur en fer total, exprimée sous la forme de Fe_2O_3 est comprise entre 0,45 et 0,65%. Ces verres sont élaborés dans des conditions telles qu'au moins 35% et de préférence au moins 50% de fer total est sous la forme de FeO . L'augmentation de la teneur en FeO ainsi obtenue permet d'accentuer l'absorption des verres dans l'infrarouge et de diminuer le facteur de transmission énergétique globale (T_E). Toutefois, lorsqu'un verre est élaboré en présence de soufre dans des conditions fortement réductrices, ce dernier prend une couleur ambre due à la formation de chromophores qui résultent de la réaction entre le soufre et le fer ferrique. Pour éviter cela il est donc nécessaire de supprimer les sulfates dans le mélange vitrifiable et, comme la teneur en soufre dans un verre n'est jamais nulle, de veiller à ce que le pourcentage de fer ferrique reste faible, ce qui conduit à limiter rigoureusement la teneur en fer total. Il s'ensuit que la capacité de ces verres à absorber les radiations U.V. est médiocre.

Il est également connu de fabriquer des verres qui, grâce à une teneur en fer total plus élevée que celle préconisée par le brevet européen mentionné ci-dessus, concilient une bonne transmission lumineuse et une bonne absorption des radiations infrarouges et ultraviolettes.

Ainsi, le brevet US-A-5 214 008 décrit des verres dénués d'oxyde cérique et autres oxydes de ce type, qui contiennent entre 0,7 et 0,95% en poids de fer total exprimé sous la forme Fe_2O_3 . Ces verres sont élaborés dans des fours classiques, à partir de matières premières vitrifiables ordinaires. Le degré d'oxydo-réduction du verre est contrôlé grâce à l'introduction de carbone et de sulfate de sodium dans le mélange vitrifiable.

Ce degré d'oxydo-réduction varie dans des limites précises telles que le fer sous la forme FeO dans le verre varie de 0,19 à 0,24% en poids, ledit verre présentant sous une épaisseur comprise entre 3,7 et 4,8 millimètres un facteur de transmission lumineuse supérieur à 70%, un facteur de transmission dans l'ultraviolet inférieur à 38% et un facteur de transmission énergétique global inférieur à 44,5%.

D'autres compositions de verre silico-sodo-calcique permettent d'obtenir, sous une épaisseur déterminée, un facteur de transmission lumineuse au moins égal à 70% et une bonne absorption des radiations infrarouges et ultraviolettes. C'est notamment le cas de celles décrites dans les demandes de brevet EP-A-488 110 et WO-91/07356. Outre les oxydes de fer, les verres préconisés par ces demandes de brevet contiennent de l'oxyde cérique et de l'oxyde de titane. Si ces oxydes permettent d'augmenter l'absorption des radiations ultraviolettes, leur emploi ne présente pas que des avantages. Ainsi, l'oxyde de cérium est un constituant assez onéreux dont l'utilisation majore le prix du verre obtenu ; il a également une influence sur l'équilibre des oxydes ferreux et ferrique au détriment de l'oxyde ferreux.

La présente invention a pour objet une feuille de verre formée à partir d'un verre susceptible d'être nappé à la surface d'un bain de métal fondu, dont les caractéristiques de transmission sont principalement régies par la présence d'oxydes de fer et qui présente, par rapport à des feuilles de verre ayant un facteur de transmission lumineuse globale comparable, une capacité d'absorption des radiations infrarouges et ultraviolettes au moins équivalente à celle desdites feuilles mais sous une plus faible épaisseur.

La présente invention a également pour objet des feuilles de verre permettant de réaliser des vitrages latéraux pour véhicules automobiles dont l'épaisseur est plus faible que celle des vitrages latéraux connus, mais qui présentent néanmoins des caractéristiques de transmission comparables.

Le but de l'invention est atteint grâce à une feuille de verre formée d'un verre silico-sodo-calcique qui comprend, exprimé en pourcentages pondéraux, de 0,85 à 2% de fer total exprimé sous la forme de Fe_2O_3 , la teneur pondérale

en fer ferreux sous la forme FeO étant comprise entre 0,21 et 0,40%, ladite feuille ayant une épaisseur inférieure à 3 mm et supérieure ou égale à 1 mm et présentant sous une épaisseur comprise entre 2 et 3 mm un facteur de transmission lumineuse globale sous illuminant A (TL_A) au moins égal à 70%,
5 un facteur de transmission énergétique globale (T_E) inférieur à environ 50% et un facteur de transmission de radiations ultraviolettes inférieur à environ 25%. Les valeurs de transmission lumineuse et énergétique ont été déterminées selon la méthode Parry Moon Mass 2 ; la transmission dans l'ultraviolet a été déterminée selon la méthode définie par la norme ISO 9050.

10 Les verres utilisés pour fabriquer les feuilles de verre selon l'invention sont élaborés à partir de matières premières courantes dans des fours classiques utilisés dans le cadre de la technique du verre flotté. La fusion et l'affinage de ces verres a lieu dans des fours à flammes munis, éventuellement, d'électrodes assurant le chauffage du verre dans la masse par
15 passage d'un courant électrique entre lesdites électrodes. Le degré d'oxydo-réduction des verres est contrôlé à l'aide d'agents oxydants, tel que le sulfate de sodium et d'agents réducteurs tel que du coke. La quantité de sulfate de sodium, introduite dans le mélange vitrifiable, considération prise des caractéristiques du four dans lequel ce mélange est fondu, est telle que la
20 teneur en SO_3 dans le verre est généralement comprise entre 0,08 et 0,35%. La teneur en agents réducteurs associée au sulfate, considération prise également des caractéristiques du four d'élaboration du verre, est calculée de manière à ce que le degré d'oxydo-réduction dudit verre soit maintenu entre des limites précises. Ces limites sont définies par les valeurs extrêmes du
25 rapport entre la quantité de fer ferreux exprimé sous la forme FeO et la quantité de fer total exprimé sous la forme Fe_2O_3 . Selon l'invention, ce rapport $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ varie de 20 à 34%.

Les verres utilisés pour fabriquer la feuille de verre selon l'invention peuvent contenir en outre jusqu'à environ 0,04% d'un ou plusieurs des
30 constituants suivants : CoO , Cr_2O_3 , Se, TiO_2 , MnO , NiO , CuO . Ces constituants peuvent provenir d'impuretés contenues dans certaines des matières premières vitrifiables utilisés et/ou du calcin de verre mélangé aux

matières vitrifiables ; ils peuvent aussi être ajoutés volontairement au mélange vitrifiable pour donner, par exemple, un aspect teinté particulier.

Les verres utilisés pour fabriquer les feuilles de verre selon l'invention sont des verres silico-sodo-calciques qui comprennent les constituants ci-après dans les teneurs définies par les limites suivantes exprimées en pourcentages pondéraux :

SiO ₂	64 à 75 %
Al ₂ O ₃	0 à 5 %
B ₂ O ₃	0 à 5 %
CaO	2 à 15 %
MgO	0 à 5 %
Na ₂ O	9 à 18 %
K ₂ O	0 à 5 %
Fe ₂ O ₃ (fer total exprimé sous cette forme)	0,85 à 2 %
FeO	0,21 à 0,40 %
CoO, Cr ₂ O ₃ , Se, TiO ₂ , MnO, NiO, CuO	0 à 0,04 %
SO ₃	0,08 à 0,35 %

Outre les caractéristiques de transmission mentionnées précédemment, les verres utilisés pour fabriquer les feuilles de verre selon l'invention présentent une teinte tirant sur le bleu-vert. Leur longueur d'onde dominante sous illuminant C c'est généralement comprise entre 490 et 510 nanomètres.

Dans le cadre de l'invention les feuilles de verre sont, de préférence, fabriquées à partir d'un verre silico-sodo-calcique qui comprend à l'exclusion de tout autre agent colorant, exprimé en pourcentages pondéraux, de 0,95 à 2% de fer total exprimé sous la forme Fe₂O₃, la teneur pondérale en fer ferreux sous la forme FeO étant comprise entre 0,29 et 0,40%. Les feuilles, constituées d'un tel verre, présentent, sous une épaisseur inférieure à 3 mm et supérieure à 2 mm, un facteur de transmission énergétique globale (T_E) inférieure à environ 46%.

Dans ce mode de réalisation, le verre utilisé pour fabriquer une feuille de verre selon l'invention, comprend, de préférence, une teneur en FeO qui représente entre 25 et 30% de la teneur en fer total exprimée sous la forme Fe₂O₃.

Dans un autre mode de réalisation, les feuilles de verre selon l'invention sont, de préférence, fabriquées à partir d'un verre qui comprend, à l'exclusion de tout autre agent colorant, les constituants ci-après dans les teneurs définies par les limites suivantes exprimées en pourcentages pondéraux :

SiO ₂	68 à 75 %
Al ₂ O ₃	0 à 3 %
B ₂ O ₃	0 à 5 %
CaO	2 à 10 %
MgO	0 à 2 %
Na ₂ O	9 à 18 %
K ₂ O	0 à 8 %
Fe ₂ O ₃ (fer total exprimé sous cette forme)	0,95 à 2 %
FeO	0,29 à 0,40 %
SO ₃	0,08 à 0,35 %

- 5 Les feuilles, constituées d'un verre ainsi défini, présentent, sous une épaisseur inférieure à 3 mm et supérieure à 2 mm, un facteur de transmission énergétique globale (T_E) inférieur à environ 46%.

- Dans ce dernier mode de réalisation le verre utilisé pour fabriquer une feuille de verre selon l'invention comprend, de préférence, une teneur en FeO
10 qui représente entre 20 et 32% de la teneur en fer total exprimée sous la forme Fe₂O₃.

Afin de mieux apprécier les avantages de la présente invention, des exemples de verre utilisés pour fabriquer des feuilles de verre selon l'invention donnés en annexe.

- 15 Ces verres peuvent être transformés en ruban continu en employant la technique du verre flotté. Les feuilles de verre selon l'invention sont obtenues par découpe d'un ruban qui présente des épaisseurs variant entre 1 et 3 millimètres. Ces feuilles de verre peuvent être utilisées seules ou associées pour réaliser des vitrages destinés à être montés sur des véhicules
20 automobiles.

Pour réaliser des vitrages latéraux on peut utiliser une seule feuille de verre trempée dont l'épaisseur est inférieure à 3 millimètres. Sous une telle épaisseur, les feuilles de verres selon l'invention assurent une bonne

absorption du rayonnement ultraviolet et un bon confort thermique et permettent de réaliser un allègement non négligeable de l'équipement verre du véhicule. On peut également réaliser un feuilleté comprenant, par exemple, deux feuilles d'environ 1 mm d'épaisseur séparées par une feuille intercalaire d'une matière organique telle, par exemple, qu'une feuille de polyvinylbutyral (PVB).

5 A l'instar d'autres vitrages, les vitrages obtenus à partir des verres selon l'invention peuvent être soumis au préalable à des traitements superficiels.

	EPAISSEUR : 2,6 mm		EPAISSEUR : 2,3 mm	
	n° 1	n° 2	n° 3	n° 4
SiO ₂	71,2 %	73,2 %	71,2 %	72,9 %
Al ₂ O ₃	0,6 %	0,95 %	0,6 %	0,85 %
CaO	8,5 %	8,6 %	8,4 %	8,6 %
MgO	3,8 %	0,35 %	3,7 %	0,25 %
Na ₂ O	14,2 %	15,3 %	14,2 %	15,1 %
K ₂ O	0,185 %	0,5 %	0,225 %	0,5 %
Fe ₂ O ₃ (tot)	1,215 %	1,28 %	1,375 %	1,50 %
FeO	0,34 %	0,34 %	0,385 %	0,39 %
SO ₃	0,3 %	0,3 %	0,3 %	0,3 %
Rédox	0,28	0,265	0,28	0,26
T _{LA} (%)	71 %	71 %	71 %	71 %
T _E (%)	43,7 %	41,8 %	43,8 %	42,0 %
T _{UV} (%)	18,8 %	19,9 %	18,6 %	19,6 %

REVENDICATIONS

1. Feuille de verre formée d'un verre silico-sodo-calcique qui comprend, exprimé en pourcentages pondéraux, de 0,85 à 2% de fer total exprimé sous la forme Fe_2O_3 , la teneur pondérale en fer ferreux sous la forme FeO étant comprise entre 0,21 et 0,40% ladite feuille ayant une épaisseur inférieure à 3 mm et supérieure ou égale à 1 mm et présentant sous une épaisseur comprise entre 2 et 3 mm un facteur de transmission lumineuse globale sous illuminant A (T_{LA}) au moins égal à 70%, un facteur de transmission énergétique globale (T_E) inférieure à environ 50% et un facteur de transmission de radiations ultraviolettes inférieur à environ 25%.

2. Feuille de verre selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est constituée d'un verre dans lequel la teneur en fer ferreux sous la forme FeO représente entre 20 et 34% de la teneur en fer total exprimée sous la forme de Fe_2O_3 .

3. Feuille de verre selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle est formée d'un verre comprenant les constituants ci-après dans les teneurs définies par les limites suivantes exprimées en pourcentages pondéraux :

SiO_2	64 à 75 %
Al_2O_3	0 à 5 %
B_2O_3	0 à 5 %
CaO	2 à 15 %
MgO	0 à 5 %
Na_2O	9 à 18 %
K_2O	0 à 5 %
Fe_2O_3 (fer total exprimé sous cette forme)	0,85 à 2 %
CoO , Cr_2O_3 , Se , TiO_2 , MnO , NiO , CuO	0 à 0,04 %
FeO	0,21 à 40 %
SO_3	0,08 à 0,35 %

4. Feuille de verre selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce qu'elle est formée d'un verre comprenant les constituants ci-après dans les teneurs définies par les limites suivantes exprimées en pourcentages pondéraux :

SiO ₂	64 à 75 %
Al ₂ O ₃	0 à 5 %
B ₂ O ₃	0 à 5 %
CaO	2 à 15 %
MgO	0 à 5 %
Na ₂ O	9 à 18 %
K ₂ O	0 à 5 %
Fe ₂ O ₃ (fer total exprimé sous cette forme)	0,95 à 2 %
FeO	0,29 à 40 %
SO ₃	0,08 à 0,35 %

5. Feuille de verre selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce qu'elle est formée à partir d'un verre qui comprend, exprimé en pourcentages pondéraux, de 0,95 à 2 % de fer total exprimé sous la forme Fe₂O₃, la teneur pondérale en fer ferreux sous la forme FeO étant comprise entre 0,29 et 0,40%, ladite feuille présentant sous une épaisseur inférieure à 3 mm et supérieure à 2 mm un facteur de transmission énergétique globale (T_E) inférieur à environ 46%.
6. Feuille de verre selon la revendication 5, caractérisée en ce qu'elle est formée d'un verre dans lequel la teneur en fer ferreux sous la forme FeO représente entre 25 et 30% de la teneur en fer total exprimée sous la forme Fe₂O₃.
7. Feuille de verre selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est formée d'un verre comprenant les constituants ci-après dans les teneurs définies par les limites suivantes exprimées en pourcentages pondéraux :

SiO ₂	68 à 75 %
Al ₂ O ₃	0 à 3 %
B ₂ O ₃	0 à 5 %
CaO	2 à 10 %
MgO	0 à 2 %
Na ₂ O	9 à 18 %
K ₂ O	0 à 8 %
Fe ₂ O ₃ (fer total exprimé sous cette forme)	0,95 à 2 %
FeO	0,29 à 40 %
SO ₃	0,08 à 0,35 %

ladite feuille de verre présentant sous une épaisseur inférieure à 3 mm et supérieure à 2 mm un facteur de transmission énergétique globale (T_E) inférieur à environ 46%.

5 8. Feuille de verre selon la revendication 7, caractérisée en ce qu'elle est formée d'un verre dans lequel la teneur en fer ferreux sous la forme FeO représente entre 20 et 32% de la teneur en fer total exprimée sous la forme Fe_2O_3 .

10 9. Vitrage caractérisé en ce qu'il est constitué d'au moins une feuille de verre dont l'épaisseur est comprise entre 1 et 3 mm et qui est formée d'un verre dont la composition chimique est définie par l'une quelconque des revendications précédentes.

15 10. Vitrage caractérisé en ce qu'il est constitué de deux feuilles de verre formées d'un verre dont la composition chimique est définie par l'une quelconque des revendications 1 à 8, séparées par une feuille intercalaire d'une matière organique.

INSTITUT NATIONAL

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIREde la
PROPRIETE INDUSTRIELLEétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheFA 511364
FR 9503058

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 104, no. 16, 21 Avril 1986 Columbus, Ohio, US; abstract no. 134739, * abrégé * & JP-A-60 215 546 (NIPPON SHEET GLASS CO.) 28 Octobre 1985 ---	1,2,5,6, 8-10
X	EP-A-0 616 883 (SAINT-GOBAIN VITRAGE INTERNATIONAL) 28 Septembre 1994 * colonne 5, ligne 7 - ligne 54 * * colonne 9, ligne 7 - ligne 22 * * colonne 11, ligne 15 - ligne 37 * * colonne 12, ligne 30 - ligne 35 * ---	1-10
D,X	US-A-5 214 008 (BECKWITH) 25 Mai 1993 * colonne 4, ligne 8 - ligne 20 * * colonne 5, ligne 30 - ligne 58 * ---	1-10
A	EP-A-0 469 446 (PPG INDUSTRIES) 5 Février 1992 * revendications * -----	1-10
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C03C
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
4 Décembre 1995		Van Bomme1, L
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

